



**CARACTERISATION DE POLLUANTS DE TYPE HAP A  
L'ECHAPPEMENT DE MOTEURS DIESEL: PRELEVEMENT ET  
ANALYSE DE L'EFFLUENT GAZEUX**

**GRR énergie**

**12 novembre 2008**

**F. Portet-Koltalo**

**Topaase 2002-2006:**

- Métrologie chimique des particules solides produites par combustion des gasoils en sortie d'un moteur Diesel

**Topaase 2008-2012:**

- Suivi de polluants organiques présents en phase gazeuse

**HAP:** polluants toxiques, cancérigènes, mutagènes  
sources anthropiques très majoritaires



*Émissions véhicules: 30%*



*Mesures en aval du FAP*

**Problématique:** Prélèvement en moins de 20 minutes des échappements gazeux sur banc moteur  
→ Quel type de prélèvement pour une analyse rapide de traces de HAP?

➤ 16 HAP prioritaires définis par l'Agence de Protection de l'Environnement Américaine EPA

HAP	Abréviation	Poids moléculaire g/mol
Naphtalène	NAPH	128
Acenaphtylène	ACE	152
Acenaphtène	AC	154
Fluorène	FLU	166
Phénanthrène	PHE	178
Anthracène	ANT	178
Fluoranthène	FLUO	202
Pyrène	PYR	202
Chrysène	CHR	228
Benzo(a)anthracène	B(a)A	228
Benzo(a)pyrène	B(a)P	252
Benzo(b)fluoranthène	B(b)F	252
Benzo(k)fluoranthène	B(k)F	252
Dibenz(a,h) anthracene	DB(a,h)A	276
Indéno (1,2,3,cd)pyrène	IP	276
Benzo (g,h,i)pérylène	B(ghi)P	278

HAP légers: principalement sous forme gazeuse

HAP moyens: sous forme gazeuse et particulaire

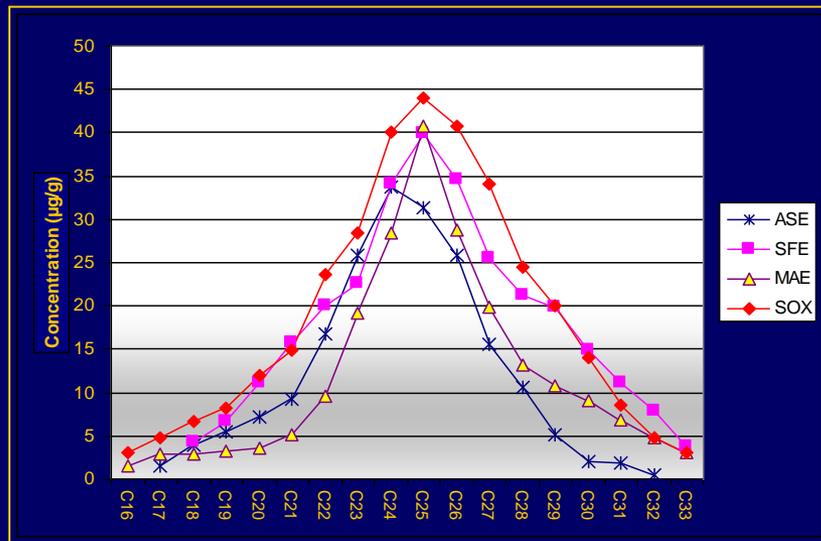
HAP lourds: sous forme particulaire

+ biphényle et benzo(e)pyrène

- **Constat sur l'analyse des HAP sur les particules Diesel**
- **Prélèvement et analyse de traces de HAP dans l'effluent gazeux**
  - ✓ **Mode de prélèvement original: barbotage en phase liquide**
  - ✓ **Mise au point de la technique d'analyse de traces**
    - \* **HPLC-Fluorimétrie**
    - \* **Reconcentration par SPE**
  - ✓ **Application à un cycle moteur normalisé**

## ➤ Analyse de suies récoltées dans le Filtre à Particules

- Suies provenant de **véhicules légers récents**
- Extraction des suies par micro-ondes (MAE), par fluide supercritique (SFE), par solvant sous pression (ASE), par soxhlet à chaud → *optimisées (plan d'expériences)*
- Analyses CPG/MS



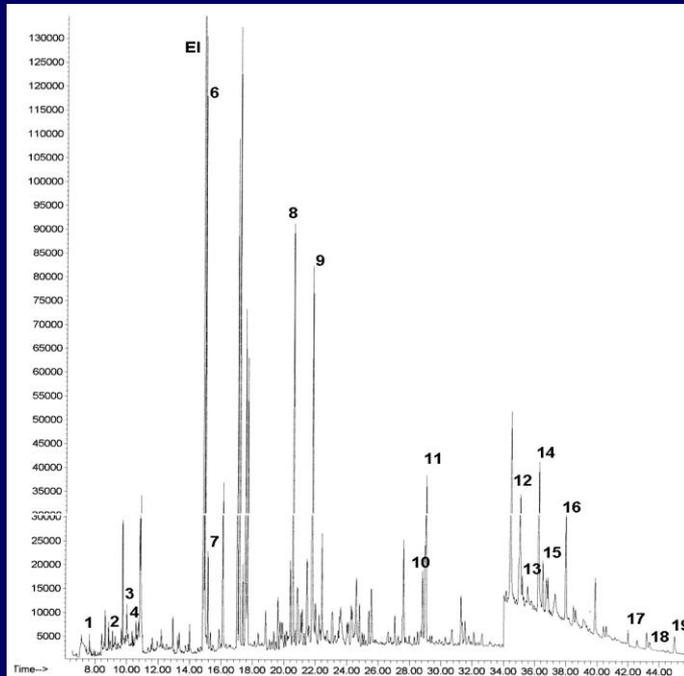
	<i>Technique d'extraction</i>			
<b>HAP extraits (µg/g)</b>	<b>MAE</b>	<b>SFE</b>	<b>ASE</b>	<b>Soxhlet chaud</b>
<b>naph</b>	2,2	2,0	2,2	3,7
<b>biph</b>	0,8	1,0	0,8	2,7
<b>fluo</b>	n d	n d	0,2	1,8
<b>phen</b>	0,2	0,5	0,6	0,6
<b>anth</b>	0,1	0,3	0,4	0,4
<b>1N-naph</b>	1,6	1,2	1,2	1,9
<b>2N-fluo</b>	n d	n d	n d	1,1
<b>1N-pyr</b>	1,5	1,4	1,1	1,6

- Proportion modérée de n-alcane  $C_{25} < 45 \mu\text{g/g}$
- 4 méthodes d'extraction : résultats similaires

- **Très peu de HAP, aucun HAP lourd**
- **Présence de quelques HAP nitrés**

## ➤ Comparaison avec des suies certifiées NIST 1650b

Suies provenant de **véhicules lourds**  
des années 80



*suivi des HAP, suies SRM 1650b*

MAE/SOX	Mesure (µg/g)	Certificat (µg/g)
$C_{25}$	3300	-
phen	63.7	69,5
ant	12.6	7,7
2-methyl phen	74.1	70,7
fluoranth	51.1	47,3
pyr	48.1	43,4
Benzo(e)pyr	6.57	6,3
I(123,cd)pyr	4.00	4.44
9N-ant	5,4	5,89
1N-pyr	18,7	18,2

➔ véhicules actuels moins polluants

➔ conditions de prélèvement: température très élevée de récupération des suies dans le FAP (> 200°C), **vaporisation des HAP dans l'effluent gazeux?**



# **Prélèvement et analyse de traces de HAP dans l'effluent gazeux**

## ➤ Prélèvements d'effluents gazeux (sources fixes)

### • Prélèvements d'atmosphères:

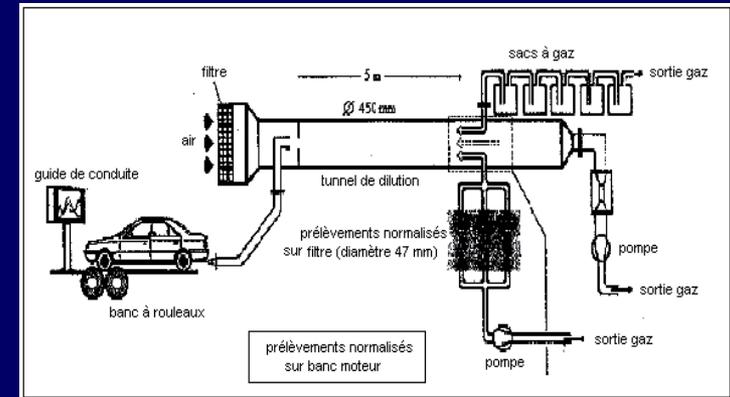
HVS/LVS: mousses PUF + Soxhlet + évaporation solvant  
→ analyse CPG/MS

MAIS: échantillonnage long/perte des volatils

### • Prélèvements gaz échappement:

Poches à gaz /adsorbants (Carbotrap C, Tenax, XAD-2...)  
→ Thermodésorption/CPG-MS

MAIS: échantillons relativement concentrés



1.K. Lombaert, Thèse de doctorat, Université de Pierre et Marie Curie, 2002

## ➤ Prélèvement par barbotage en phase aqueuse

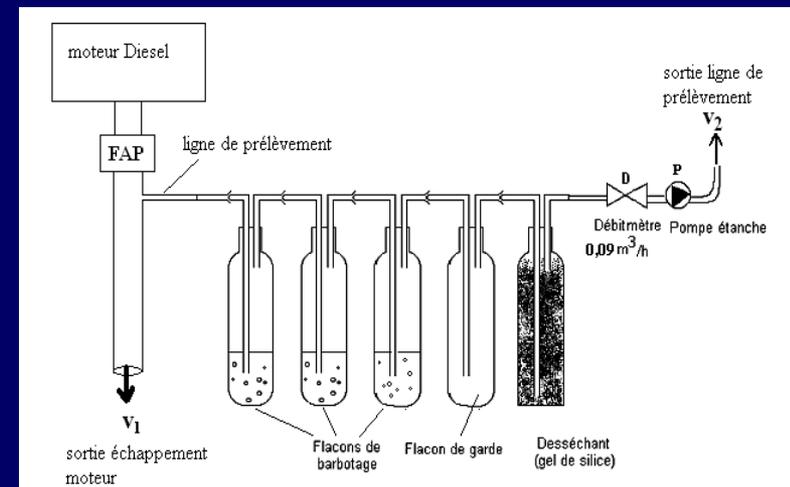
### • Problématique:

Prélèvement rapide (< 20 min) de traces ou d'ultra-traces (?) → technique analytique très sensible

Pas de perte des volatils → pas de reconcentration par évaporation de solvant

### • Solution:

Piégeage par barbotage en phase aqueuse **micellaire**  
+ reconcentration par SPE + HPLC-fluorimétrie



Ligne de prélèvement en aval du FAP

## ➤ Analyse par HPLC-fluorimétrie

- Phase  $C_{18}$  polymérique → résolution de TOUS les HAP
- Gradient acétonitrile/eau
- Programmation  $\lambda_{ex}, \lambda_{em}$  en fonction du temps

$$LOD_{HAP} = 0,1 - 1 \mu g.L^{-1}$$

**MAIS:** tensioactif *ionique* pour le piégeage

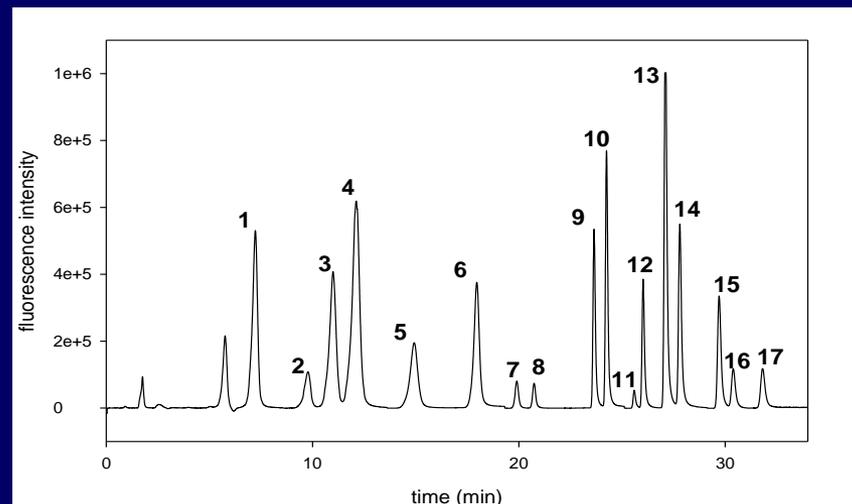
## ➤ SPE-HPLC en ligne

- Percolation à travers 1 pré-colonne  $C_{18}$  : reconcentration des HAP → désorption/analyse en ligne
- La phase aqueuse utilisée pour le piégeage ne doit pas perturber le processus SPE

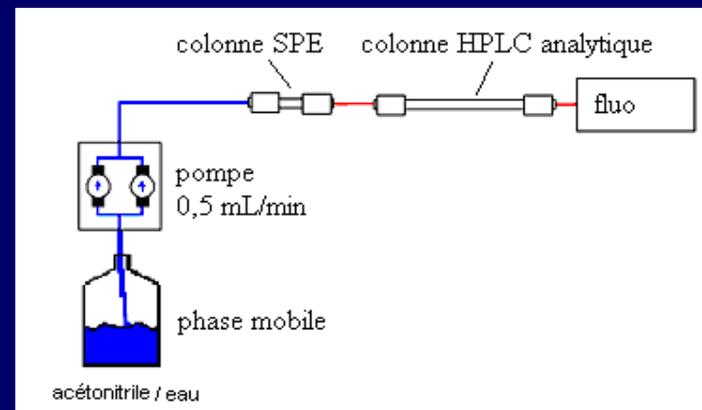
→ Tensioactif **cationique**

→ **faible % de cosolvant organique** < 5 %

→ sels inorganiques: [c] pas trop élevée



Analyse HPLC-fluo: 15 HAP prioritaires + Biph+B(e)pyr



SPE-HPLC en ligne

## ➤ Application sur essai moteur normalisé

- Cycle européen NEDC: 4 cycles urbains + 1 extra-urbain (11 km): **20 minutes**

- Moteur type Euro 4 1,9 L Diesel

-  $\bar{D}_{\text{mas}} = 0,014 \text{ kg/sec}$  →  $\bar{D}_{\text{vol}} = 39,7 \text{ Nm}^3/\text{h}$

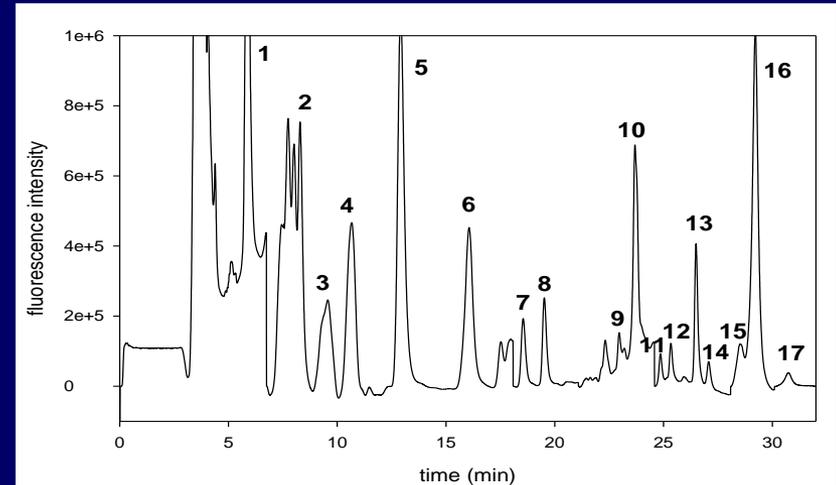
-  $P_{\text{admission}} = 1,07 \text{ bar} \approx P_a$   $T_{\text{FAP}} \approx 200^\circ\text{C}$

- Échantillonnage:  $D_{\text{vol}} = 0,09 \text{ Nm}^3/\text{h}$

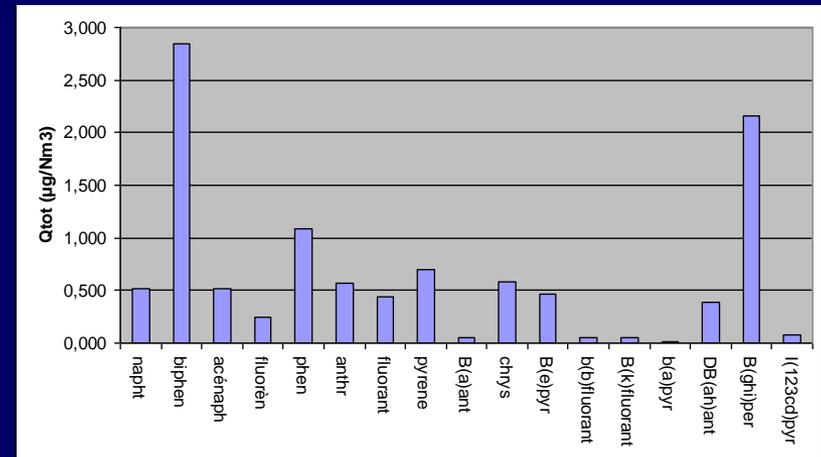
Ligne de prélèvement: **présence de TOUS les HAP ciblés: 4-700 ng/m<sup>3</sup>**

Pot échappement (facteur de correction car non isocinétique): **0,02-2,85 µg/Nm<sup>3</sup>**

➔ Prévoir un module de dilution type FPS (sortie à  $P_a$ ) sur la ligne de prélèvement pour essais en surpression



Analyse du flacon de barbotage n°2



Quantification à l'échappement

## ➤ Conclusions

### • ANALYSE DES PARTICULES DIESEL

Extractions efficaces des HAP, des n-alcanes ( mélange original **pyridine/diéthylamine**) et des nitro HAP par : Soxhlet à chaud, MAE, SFE, ASE

⇒ **Peu de HAP (pas de lourds) sur les particules Diesel** provenant de véhicules légers récents

### • ANALYSE DES ECHAPPEMENTS DIESEL

Mise au point d'un **prélèvement rapide** (20 min) des échappements gazeux en sortie moteur: barbotage en solution aqueuse micellaire/enrichissement de **traces** par SPE/analyse par HPLC-fluorimétrie

⇒ **Présence de HAP volatils, semi volatils et non volatils en quantités notables**

## ➤ Perspectives

### • Application des techniques d'extraction à des suies issues de différents essais moteurs

⇒ Etude de la composition des suies en HAP et nitroHAP en fonction des conditions de la combustion (régime du moteur, charge) / relation avec les HAP en phase gazeuse

⇒ Cartographie des polluants selon la taille des particules

- **CERTAM, Centre d'Etudes et de Recherches Technologiques en Aérothermique et Moteurs (Madrillet, 76)**
- **Programme TOPAASE Etat/région Haute Normandie**